

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

0 033 043

A2

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 80401624.4

(22) Date de dépôt: 13.11.80

(51) Int. Cl.³: G 03 C 1/68

C 08 G 59/40, C 08 G 59/32

C 08 G 75/08, C 08 F 291/18

C 08 F 265/04, C 03 C 25/02

(30) Priorité: 27.12.79 FR 7931799

(43) Date de publication de la demande:
05.08.81 Bulletin 81/31(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE GB IT LI NL(71) Demandeur: LIGNES TELEGRAPHIQUES ET
TELEPHONIQUES Société anonyme
1 Rue Charles Bourseul
F-78702 Conflans-Ste Honorine(FR)(72) Inventeur: Eranian, Armand
"THOMSON-CSF" SCPI 173, bld Haussmann
F-75360 Paris Cedex 08(FR)(72) Inventeur: Dubois, Jean-Claude
"THOMSON-CSF" SCPI 173, bld Haussmann
F-75360 Paris Cedex 08(FR)(72) Inventeur: Faure, Michel
"THOMSON-CSF" SCPI 173, bld Haussmann
F-75360 Paris Cedex 08(FR)(72) Inventeur: Paimblant, Paul
"THOMSON-CSF" SCPI 173, bld Haussmann
F-75360 Paris Cedex 08(FR)(74) Mandataire: Giraud, Pierre et al,
"THOMSON-CSF" - SCPI 173, bld Haussmann
F-75360 Paris Cedex 08(FR)

(54) Composition photopolymérisable comportant un cycle thiirane, et procédé de revêtement d'une fibre optique utilisant une telle composition.

(57) L'invention concerne une composition photopolymérisable comportant des substances organiques dont l'une au moins contient un cycle thiirane, cette composition étant utilisable pour revêtir une fibre optique afin d'assurer sa protection primaire.

La composition photopolymérisable suivant l'invention est du type durcissable sous l'effet d'un rayonnement photonique ou électronique. Elle est principalement caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un polymère réactif à ce rayonnement dont la formule chimique comporte au moins un cycle thiirane ou un cycle à trois atomes dont deux au moins de carbone, le troisième atome étant C, ou O ou présente une insaturation éthylénique, au moins un monomère vinylique dont la formule chimique comporte un cycle thiirane dans le cas où ledit polymère réactif n'en comporte pas lui-même, et dans le cas de l'utilisation d'un rayonnement ultraviolet au moins deux photo-initiateurs dont l'un a un caractère radicalaire et l'autre un caractère ionique.

Application aux fibres optiques pour transmission d'information à courte, moyenne et grande distance.

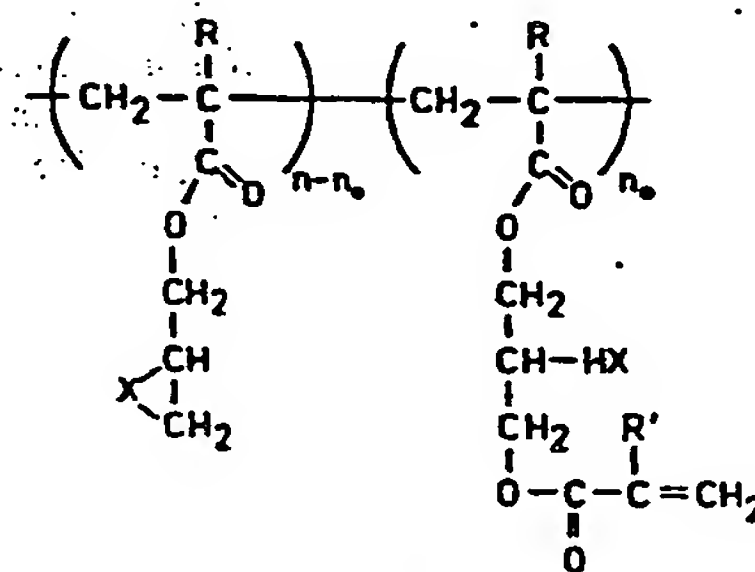


FIG. 4

EP 0 033 043 A2

BEST AVAILABLE COPY

COMPOSITION PHOTOPOLYMERISABLE COMPORTANT UN CYCLE
THIIRANE, ET PROCEDE DE REVETEMENT D'UNE FIBRE
OPTIQUE UTILISANT UNE TELLE COMPOSITION

L'invention concerne une composition photopolymérisable comportant des substances organiques dont l'une au moins contient un cycle thiirane, cette composition étant utilisable pour revêtir une fibre optique afin d'assurer sa protection primaire. L'invention concerne également le procédé d'application d'une telle composition.

On sait qu'il est nécessaire, au cours même du tirage d'une fibre optique à partir d'une préforme de verre, de recouvrir la fibre d'un revêtement de protection dit primaire permettant de conserver les propriétés mécaniques de la fibre et d'obtenir, pour la fibre ainsi revêtue, une grande résistance à la traction, utile pour la confection de câbles optiques.

Selon un procédé connu, on utilise, pour le revêtement primaire d'une fibre optique, une composition à base d'époxy-acrylate, polymérisable par irradiation ultraviolette, capable de durcir ou de commencer à durcir assez rapidement pour que l'on puisse effectuer le revêtement en cours de tirage avant d'enrouler la fibre sur un tambour de stockage. On fait, à cet effet, défiler la fibre optique sortant du dispositif d'enduction entre deux tubes à rayons ultraviolets par exemple du type à vapeur de mercure. Toutefois, le durcissement obtenu par cette méthode ne correspond qu'à une réticulation incomplète de la composition et donc à des propriétés mécaniques imparfaites. Il est nécessaire de faire subir à la fibre, un traitement ultérieur de type thermique de durée non négligeable, ce qui entraîne une complication du procédé de fabrication et des dépenses d'énergie supplémentaires.

L'invention tend à remédier à ce dernier inconvénient en utilisant une composition dont la réticulation n'exige pas de traitement thermique complémentaire.

La composition photopolymérisable suivant l'invention est du type durcissable sous l'effet d'un rayonnement photonique ou électronique. Elle est principalement caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un polymère réactif à ce rayonnement dont la formule chimique comporte au moins un cycle thiirane ou un cycle à trois atomes dont deux au moins de carbone, le troisième atome étant C, ou O, ou présente une insaturation éthylénique, au moins un monomère vinylique dont la formule chimique comporte un cycle thiirane dans le cas où ledit polymère réactif n'en comporte pas lui-même, et dans le cas du rayonnement ultraviolet au moins deux photo-initiateurs dont l'un a un caractère radicalaire et l'autre un caractère ionique.

Dans ce qui suit, on désigne par polymère réactif tout polymère contenant un cycle époxy, thiirane, un radical cyclopropyle ou une insaturation de type éthylénique.

Trois types de composition sont donc possibles pour obtenir une composition suivant l'invention avant addition des photo-initiateurs. En effet, si l'on désigne par :

- A1 la catégorie des polymères à cycle thiirane ;
 - A2 la catégorie des autres polymères réactifs ;
 - B1 la catégorie des monomères vinyliques à cycle thiirane ;
 - B2 la catégorie des monomères vinyliques sans cycle thiirane ;
- les trois types de compositions s'obtiennent en réalisant les combinaisons :

- A1B1, A1B2 et A2B1 (le type A2B2 étant exclu).

Dans la description qui suit, on donne des exemples de compositions des différents types ainsi que des moyens de fabrication de leurs constituants lorsque ceux-ci ne sont pas disponibles commercialement. En outre, on décrit un exemple d'application de l'invention.

Les figures 1 à 17 sont des formules développées de composés organiques entrant dans les compositions selon l'invention.

Les polymères réactifs sont soit des polymères de faible poids moléculaire soit des polymères de poids moléculaire plus élevé mais solubles dans au moins un des monomères.

Les monomères sont choisis parmi ceux qui sont liquides à la température ambiante.

EXEMPLES DE POLYMERES REACTIFS :

- 5 La figure 1 donne la formule développée du polyvinylcinnamate (catégorie A2).

La figure 2 donne la formule développée d'un composé polyacry-
lique ($R = H$) ou polyméthacrylique ($R = CH_3$) comportant un radical
-CH₂ - CH - CH₂ dans lequel X est S (catégorie A1) ou O, C (caté-
10 gorie A2).

La figure 3 donne la formule développée d'un polymère de la figure 2 modifié totalement par l'acide acrylique ($R' = H$) ou par l'acide méthacrylique ($R' = CH_3$).

- 15 La figure 4 donne la formule développée de polyacrylates ($R = H$) ou polyméthacrylates ($R = CH_3$) analogues à ceux de la figure 2, partiellement modifiés par l'acide acrylique ($R' = H$) ou par l'acide méthacrylique ($R' = CH_3$) avec $0 < n_0 < n$.

La figure 5 donne la formule de polymères époxy ($X = O$: caté-
20 gorie A2) ou thiirane ($X = S$: catégorie A1) obtenus à partir du bisphénol A avec $0 \leq n \leq n_1$; n_1 étant une valeur limite suffisamment faible pour que la réaction de substitution de l'oxygène des cycles époxy par le soufre soit effective.

La figure 6 fournit la formule des polymères de la figure 5
25 après estérification totale par l'acide acrylique ($R' = H$) ou par l'acide méthacrylique ($R' = CH_3$).

Les mêmes polymères époxy et thiirane partiellement estérifiés peuvent également être utilisés.

La figure 7 représente la formule d'autres polymères époxy
30 ($X = O$: catégorie A2) et thiirane ($X = S$: catégorie A1) obtenus à partir d'alcanediols, par exemple du butanediol ($n' = 4$) ou de l'hexanediol ($n' = 6$), avec $0 \leq n \leq n_1$, n_1 , étant une valeur limite suffisamment faible pour que la réaction de substitution de l'oxygène des cycles époxy par le soufre sont effective.

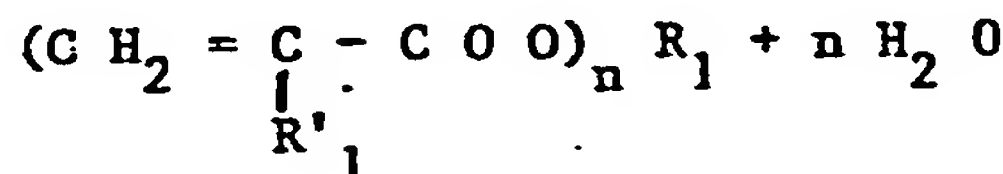
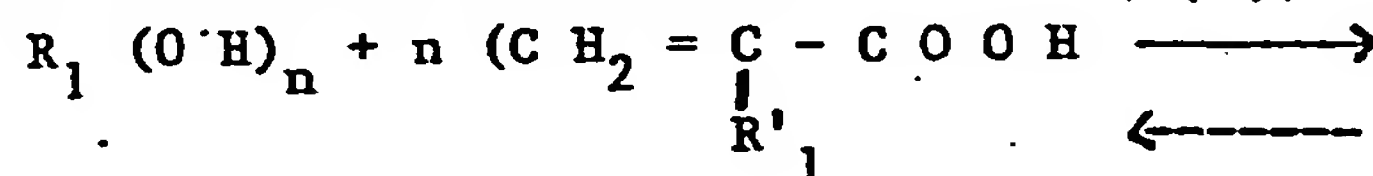
La figure 8 montre la formule des polymères de la figure 7 après estérification par l'acide acrylique ($R' = H$) ou par l'acide méthacrylique ($R' = CH_3$).

On obtient de façon analogue les polymères du même type après
5 estérification partielle.

EXEMPLES DE MONOMERES VINyliQUES :

Les monomères vinyliques appropriés sont généralement des monoesters, diesters, triesters et tétraesters des acides acrylique
10 et méthacrylique ; une préférence étant accordée aux esters de l'acide acrylique qui sont plus réactifs.

Ceux qui ne sont pas disponibles commercialement peuvent être facilement obtenus par estérification des acides acrylique ou méthacrylique par les monoalcools ou polyalcools correspondants
15 suivant la réaction générique :



20

dans laquelle :

R_1 est un radical hydrocarboné ;

R'_1 est un atome d'hydrogène ou un radical CH_3 ;

n est un entier de 1 à 4.

25 La figure 9 illustre une famille de composés organiques dans laquelle :

- en remplaçant X par O et R par H , on obtient l'acrylate de glycidyle ;

30 - en remplaçant X par S et R par H , on a l'acrylate d'épithio-2, -3 propyle ;

- en remplaçant R par CH_3 et X par O , on a le méthacrylate de glycidyle ;

- en remplaçant R par CH_3 et X par S , on a le méthacrylate d'épithio-2, -3 propyle.

La figure 10 illustre une famille de composés organiques dans laquelle :

- en remplaçant R par $C H_3$ et en faisant n égal à 1, on a le diméthacrylate d'éthylène glycol ;

5 - en remplaçant R par H et en faisant n égal à 2, on a le diacrylate de diéthylène glycol ;

- en remplaçant R par H et en faisant n égal à 3, on a le diacrylate de triéthylène glycol.

10 La figure 11 illustre une famille de composés organiques dans laquelle :

- en faisant n égal à 4, on a le diacrylate de butanediol-1, -4 ;

- en faisant n égal à 6, on a le diacrylate d'hexanediol -1, -6.

15 La figure 12 représente le diacrylate de néopentylglycol.

La figure 13 représente une famille de composés dans laquelle :

- avec $x = 2$, on a le diacrylate de pentaerythritol ;

- avec $x = 3$, on a le triacrylate de pentaerythritol ;

- avec $x = 4$, on a le tétraacrylate de pentaerythritol.

20 La figure 14 représente le triacrylate de triméthylolpropane.

EXEMPLES DE PHOTO-INITIATEURS :

1) Les photo-initiateurs à caractère radicalaire utilisables sont généralement des composés carbonylés contenant des cycles
25 aromatiques formant des radicaux libres par irradiation, les uns par scission intramoléculaire (type I), les autres par abstraction d'hydrogène intermoléculaire (type II). On citera :

a) En type I :

- 30 - la benzoïne ;
- les éthers de benzoïne ;
- 1' α , α -dimethoxy α -phényl acétophénone (benzoïne dimethyl ether) ;
- 1' α , α -diéthoxyacétophénone ;
- le 1-phényl 1,2-propanedione 2-O-benzoyl oxime.

b) En type II :

- la benzophénone ;
- la 4, 4' bis (N, N'-diméthylamino) benzophénone ;
- le benzil ;
- 5 - la xanthone ;
- la trioxanthone ;
- la 2-chlorothioxanthone ;
- la 9,10-anthraquinone ;
- la 9,10-phénanthrènequinone ;

10 2) Les photo-initiateurs à caractère ionique utilisables sont généralement :

- des sels à anions complexes halogénés d'aryldiazonium illustrés par la formule développée de la figure 15 ;
- des sels à anions complexes halogénés de diaryliodonium
- 15 illustrés par la formule développée de la figure 16 ;
- des sels à anions complexes halogénés de triarylsulfonium, illustrés par la formule développée de la figure 17, dont la photolyse produit soit des acides de Lewis $M X_{n-1}$ (où $X = F$ ou Cl et $M = 1$ élément métallique ou autre), dans le cas des sels de
- 20 diazonium, soit des acides de Brönsted ($H M X_n$) dans le cas des sels d'iodonium et de sulfonium, qui initient ensuite la polymérisation de sites insaturés par un mécanisme cationique.

En outre, les compositions selon l'invention peuvent être encore améliorées en ce qui concerne :

- 25 - l'adhérence de l'enrobage à la fibre optique, grâce à un agent de pontage, en général, un organosilane ou un organosilazane ;
- l'inhibition de toute polymérisation purement thermique, grâce à l'incorporation d'un stabilisant dit aussi "inhibiteur thermique".

30 Parmi les agents de pontage s'avèrent intéressants les silanes :

- N β -aminoéthyl γ - aminopropyltriméthoxysilane ;
- γ -aminopropyl triethoxysilane ;
- γ -glycidyl oxypropyl triméthoxysilane.

Parmi les inhibiteurs thermiques, on citera l'hydroquinone et les hydroquinones substituées par des radicaux alcoxy.

Parmi les avantages de l'invention, on signale la possibilité d'un large choix de composés organiques en vue d'obtenir certaines propriétés physiques de la composition par exemple avant durcissement, la plus ou moins grande viscosité de la solution, ou après durcissement, la dureté du revêtement obtenu.

C'est ainsi que l'utilisation de monomères tri- ou tétra-fonctionnels tels que les pentaerythritol tri- et tétra-acrylates permet d'obtenir un revêtement très dur. Une telle propriété peut être expliquée par la densité relativement forte des sites réactifs.

Les proportions relatives des polymères réactifs et des monomères dans les compositions ne sont pas critiques. Ces proportions peuvent être les suivantes :

- 15 - 25 à 75 % du poids total pour le ou les polymères réactifs ;
- le reste en monomère(s) vinylique(s) compte-tenu de la présence dans le cas de l'utilisation d'un rayonnement ultraviolet de :

- 20 . 1 à 10 % de photo-initiateur radicalaire ou plus souvent 1 à 5 % ;
- . 1 à 10 % de photo-initiateur ionique ou plus souvent 1 à 5 %.

Une proportion supérieure à 5 % pour chaque type de photo-initiateur est de nature à favoriser la vitesse de polymérisation.

25 Le taux d'inhibiteur thermique est de l'ordre de 0,1 à 0,5 % en poids.

Le taux d'agent de pontage est de l'ordre de 1 % en poids.

Parmi les autres avantages de l'invention, on signale :

30 - l'économie d'énergie de chauffage due au fait que le durcissement du revêtement s'effectue à la température ambiante ;

- la vitesse du durcissement, celui-ci pouvant être achevé en quelques minutes voire quelques secondes notamment dans l'exemple d'utilisation qui est donné ci-après ;

35 - la possibilité d'obtenir un revêtement sans utiliser de solvant qui doit ensuite être éliminé par exemple, par évaporation,

puisque le "solvant" est ici un monomère vinylique liquide qui s'intègre dans la composition finalement obtenue ;

- les excellentes qualités de la fibre ainsi revêtue.

5 EXEMPLES D'UTILISATION :

Le procédé de revêtement d'une fibre optique, en utilisant une composition selon l'invention, est principalement caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes effectuées successivement dans une même installation de tirage d'une fibre optique :

10 - passage de la fibre dans un dispositif classique d'enrobage dit aussi d'enduction, dans lequel on utilise une composition selon l'invention ;

- circulation de la fibre le long de l'axe de focalisation commun à au moins deux dispositifs d'irradiation ultraviolette, 15 par exemple des tubes à vapeur de mercure ;

- circulation de la fibre dans un espace à la température ambiante pendant le temps nécessaire à l'achèvement de la polymérisation ;

- enroulement de la fibre sur un dispositif de stockage.

20 A titre d'exemple, on utilise une composition constituée en mélangeant les composés ci-après dans les proportions suivantes (en poids) :

- 53 % de polyacrylate de glycidyle totalement estérifié par l'acide acrylique (figure 3 avec $R = R' = H$, $X = O$) (catégorie A2) ;

25 - 14 % de acrylate d'épithio-2, -3 propyle (figure 9 avec $R = H$, $X = S$) (catégorie B1) ;

- 14 % de diacrylate d'hexanediol-1, -6 (figure 11 avec $n = 6$) (catégorie B2) ;

- 8,9 % de triacrylate de pentaerythritol (figure 13 avec 30 $X = 3$) (catégorie B2) ;

- 5 % d' α , α -diméthoxy α -phényl acétophénone (benzoïne dimethyl ether) ;

- 5 % d'hexafluoroantimonate de p-diéthylaminobenzène diazonium ;

35 - 0,1 % d'hydroquinone.

On donne ci-dessous un autre exemple de composition utilisable constituée de :

- 46,8 % en poids de polyacrylate de thioglycidyle (figure 2 avec $R = H$ et $X = S$) (catégorie A1) ;
- 5 - 36 % de diacrylate d'hexanediol -1,-6 (figure 11 avec $n = 6$) (catégorie B2) ;
- 7,1 % de triacrylate de pentaerythritol (figure 13 avec $X = 3$) (catégorie B2) ;
- 5 % d' α , α -dimethoxy α -phenyl acétophénone (benzoïne
- 10 dimethyl ether) ;
- 5 % d'hexafluoroantimonate de p-diethylamino- benzène diazonium ;
- 0,1 % d'hydroquinone.

Dans un exemple précis d'application de l'invention au revêtem-
15 ent d'une fibre optique, le dispositif d'enrobage est constitué par un récipient dont le fond possède un tube capillaire de sortie, dans lequel la fibre passe à une vitesse de 40 mètres par minute. La fibre circule ensuite entre deux tubes à vapeur de mercure à moyenne pression de puissance électrique unitaire de 1,9 kW et de
20 80 W/cm de puissance lumineuse, possédant une longueur de décharge utile de 212 mm. Les deux tubes sont disposés face à face et leurs axes de focalisation sont confondus ; la fibre circule le long de cet axe.

La fibre circule enfin sur une longueur de 1 à quelques mètres -
25 avant d'être enroulée.

REVENDICATIONS

1. Composition photopolymérisable, du type durcissable sous l'effet d'un rayonnement photonique ou électronique, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un polymère réactif à ce rayonnement dont la formule chimique comporte au moins un cycle thiirane
5 ou un cycle à trois atomes dont deux de carbone, le troisième atome étant C, ou O, ou présente une insaturation éthylénique, au moins un monomère vinylique dont la formule chimique comporte un cycle thiirane dans le cas où ledit polymère réactif n'en comporte pas lui-même.
- 10 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que, pour l'utilisation d'un rayonnement ultraviolet, elle comporte au moins deux photo-initiateurs dont l'un a un caractère radicalaire et l'autre un caractère ionique.
3. Composition selon les revendications 1 et 2, caractérisée
15 en ce qu'elle comporte en outre un agent de pontage et un inhibiteur thermique.
4. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce qu'elle comporte les proportions pondérales suivantes :
- 20 - 25 à 75 % de polymère(s) réactif(s) ;
- 1 à 10 % de photo-initiateur(s) radicalaire(s) ;
- 1 à 10 % de photo-initiateur(s) ionique(s) ;
- le reste en monomère(s) vinylique(s).
5. Composition selon les revendications 2 et 3, caractérisée en ce qu'elle comporte les proportions suivantes :
- 25 - 25 à 75 % de polymère(s) réactif(s) ;
- 1 à 10 % de photo-initiateur(s) radicalaire(s) ;
- 1 à 10 % de photo-initiateur(s) ionique(s) ;
- 1 % d'agent de pontage ;
- 0,1 à 0,5 % d'inhibiteur thermique ;
30 - le reste en monomère(s) vinylique(s).
6. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère réactif, ou l'un des polymères réactifs est constitué par du polyvinylcinnamate.

7. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère réactif, ou l'un des polymères réactifs, est constitué par un polyacrylate de glycidyle brut ou modifié en totalité ou en partie par l'acide acrylique ou par l'acide méthacrylique.
- 5 8. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère réactif, ou l'un des polymères réactifs est constitué par un polyacrylate d'épithio-2,-3 propyle brut ou modifié en totalité ou en partie par l'acide acrylique ou par l'acide méthacrylique.
- 10 9. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère réactif, ou l'un des polymères réactifs, est constitué par un polyméthacrylate de glycidyle brut ou modifié en totalité ou en partie par l'acide acrylique ou par l'acide méthacrylique.
- 15 10. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère réactif ou l'un des polymères réactifs est constitué par un polyméthacrylate d'épithio-2,-3 propyle brut ou modifié en totalité ou en partie par l'acide acrylique ou par l'acide méthacrylique.
- 20 11. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère réactif, ou l'un des polymères réactifs est constitué par un polymère époxy obtenu à partir du bisphénol A non estérifié ou estérifié en totalité ou en partie par l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique.
- 25 12. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère réactif ou l'un des polymères réactifs est constitué par un polymère thiirane obtenu à partir du bisphénol A, non estérifié ou estérifié en totalité ou en partie par l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique.
- 30 13. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère réactif ou l'un des polymères réactifs est un polymère époxy obtenu à partir d'alcanediols, en particulier à partir du butanediol -1,-4 ou de l'hexanediol, -1,-6, non estérifié ou estérifié en totalité ou en partie par l'acide acrylique ou

l'acide méthacrylique.

14. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère réactif, ou l'un des polymères réactifs est un polymère thiirane obtenu à partir d'alcanediols, en particulier à
5 partir du butanediol -1,-4 ou de l'hexanediol -1,-6 non estérifié ou estérifié en totalité ou en partie par l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique.

15. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le monomère, ou l'un des monomères, est un monoester, ou un
10 diester, ou un triester, ou un tétraester de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique.

16. Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce que le monomère est l'acrylate de glycidyle.

17. Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce
15 que le monomère est l'acrylate d'épithio-2,-3 propyle.

18. Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce que le monomère est le méthacrylate de glycidyle.

19. Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce que le monomère est le méthacrylate d'épithio-2,-3 propyle.

20 20. Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce que le monomère est le diméthacrylate d'éthylène glycol.

21. Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce que le monomère est le diacrylate de diéthylène glycol.

22. Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce
25 que le monomère est le diacrylate de triéthylène glycol.

23. Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce que le monomère est le diacrylate de butanediol -1,-4.

24. Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce que le monomère est le diacrylate d'hexanediol -1,-6.

30 25. Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce que le monomère est le diacrylate de néopentylglycol.

26. Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce que le monomère est le diacrylate de pentaerythritol.

27. Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce
35 que le monomère est le triacrylate de pentaerythritol.

28. Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce que le monomère est le tétraacrylate de pentaerythritol.

29. Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce que le monomère est le triacrylate de triméthylolpropane.

5 30. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que le photo-initiateur à caractère radicalaire est l'un des composés suivants :

- la benzoïne ;
- les éthers de benzoïne ;
- 10 - l' α , α -dimethoxy -phényl acétophenone ;
- l' α , α -diéthoxyacétophénone ;
- le 1-phényl 1,2-propanedione 2-O-benzoyl oxime ;
- la benzophénone ;
- la 4, 4'bis (N, N' -diméthalamino) benzophénone ;
- 15 - le benzil ;
- la xanthone ;
- la trioxanthone ;
- la 2-chlorothioxanthone ;
- la 9,10-anthraquinone ;
- 20 - la 9,10-phénanthrènequinone.

31. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que le photo-initiateur à caractère ionique est l'un des composés ci-après :

- sel d'aryldiazonium à anion complexe halogéné ;
- 25 - sel de diaryliodonium à anion complexe halogéné ;
- sel de triarylsulfonium à anion complexe halogéné.

32. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que l'agent de pontage est un organosilazane ou organosilane.

30 33. Composition selon la revendication 32, caractérisée en ce que l'organosilane est l'un des composés ci-après :

- le N β -aminoéthyl γ -aminopropyltriméthoxysilane ;
- le γ -aminopropyl triéthoxysilane ;
- le γ -glycidyl oxypropyl triméthoxysilane.

34. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce

que l'inhibiteur thermique est l'hydroquinone ou une hydroquinone substituée par des radicaux alcoxy.

35. Composition selon l'une des revendications 1, 2 et 3, caractérisée en ce qu'elle est constituée en mélangeant les composés ci-après dans les proportions suivantes (en poids) :

- 53 % de polyacrylate de glycidyle totalement estérifié par l'acide acrylique (figure 3 avec $X = O$, $R = R' = H$) ;
- 14 % de acrylate d'épithio-2,-3 propyle ;
- 14 % de diacrylate d'hexanediol -1,-6 ;
- 10 - 8,9 % de triacrylate de pentaerythritol ;
- 5 % d' α , α -diméthoxy α -phényl acétophénone ;
- 5 % d'hexafluoroantimonate de p-diéthylamino-benzène diazonium ;
- 0,1 % d'hydroquinone.

15 36. Composition selon l'une des revendications 1, 2 et 3, caractérisée en ce qu'elle est constituée en mélangeant les composés ci-après dans les proportions suivantes (en poids) :

- 46 % de polyacrylate de thioglycidyle ;
- 36 % de diacrylate d'hexanediol -1,-6 ;
- 20 - 7,1 % de triacrylate de pentaerythritol ;
- 5 % d' α , α -diméthoxy α -phényl acétophénone (benzoïne dimethyl ether) ;
- 5 % d'hexafluoroantimonate de p-diéthylamino benzène diazonium ;
- 25 - 0,1 % d'hydroquinone.

37. Procédé de revêtement d'une fibre optique utilisant une composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 36, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- passage de la fibre dans un dispositif classique d'enrobage
- 30 dit aussi d'enduction, dans lequel on utilise une composition selon l'invention ;
- circulation de la fibre le long de l'axe de focalisation d'un système d'irradiation ultraviolette ;
- circulation de la fibre dans un espace à la température

ambiante pendant le temps nécessaire à l'achèvement de la polymé-
risation ;

- enroulement de la fibre sur un dispositif de stockage.

1/5

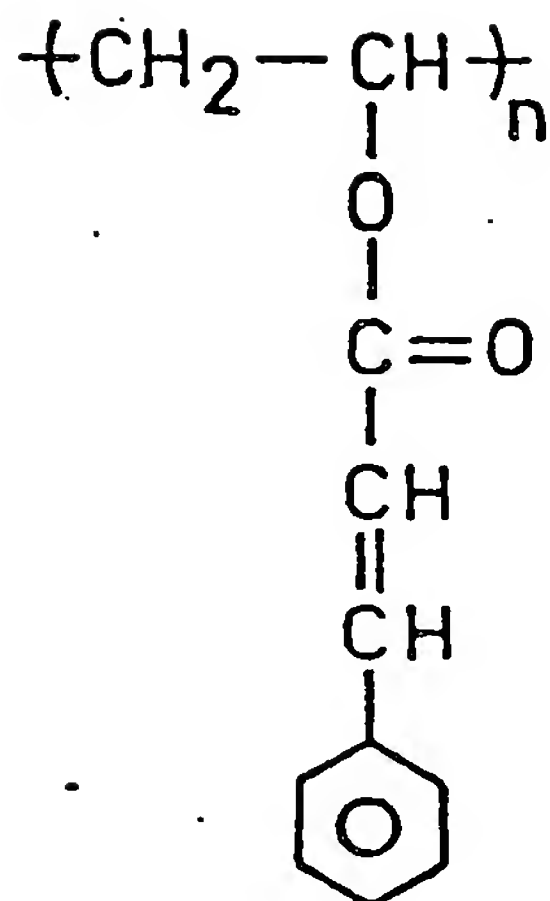


FIG. 1

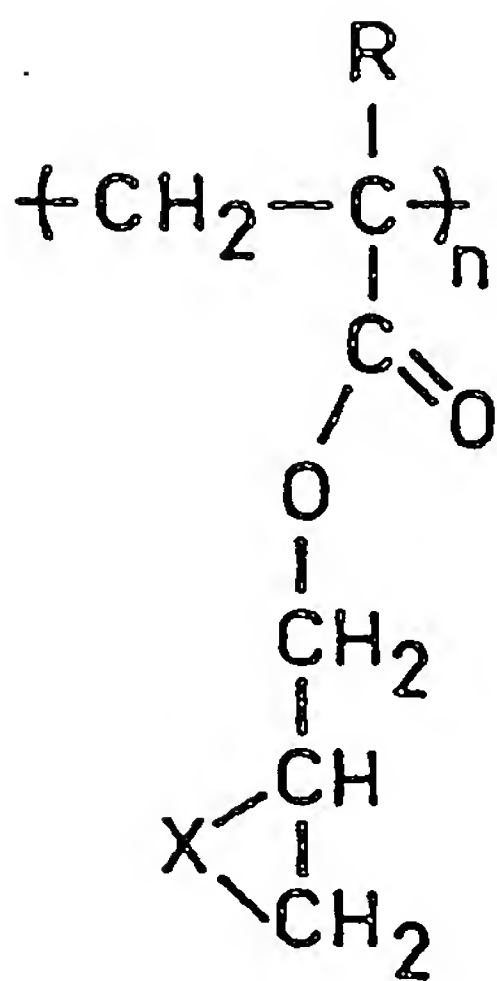


FIG. 2

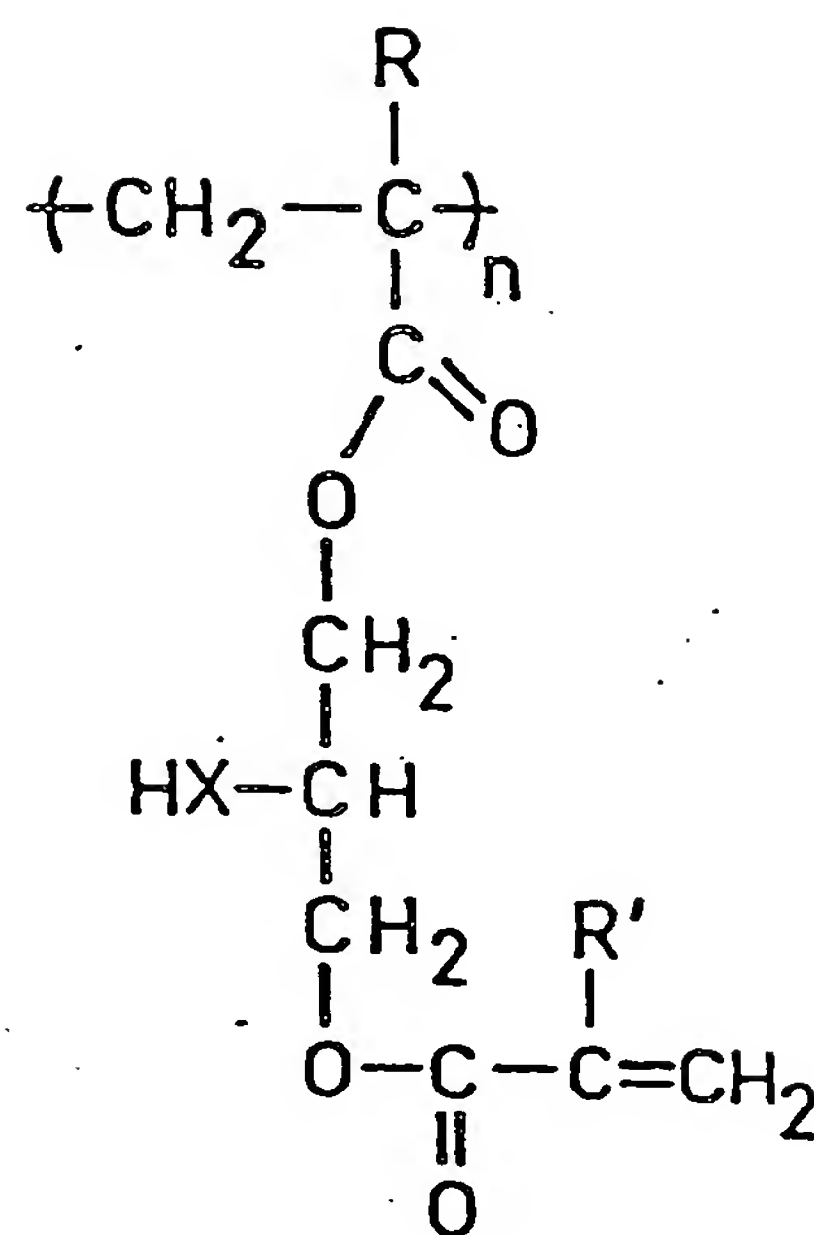


FIG. 3

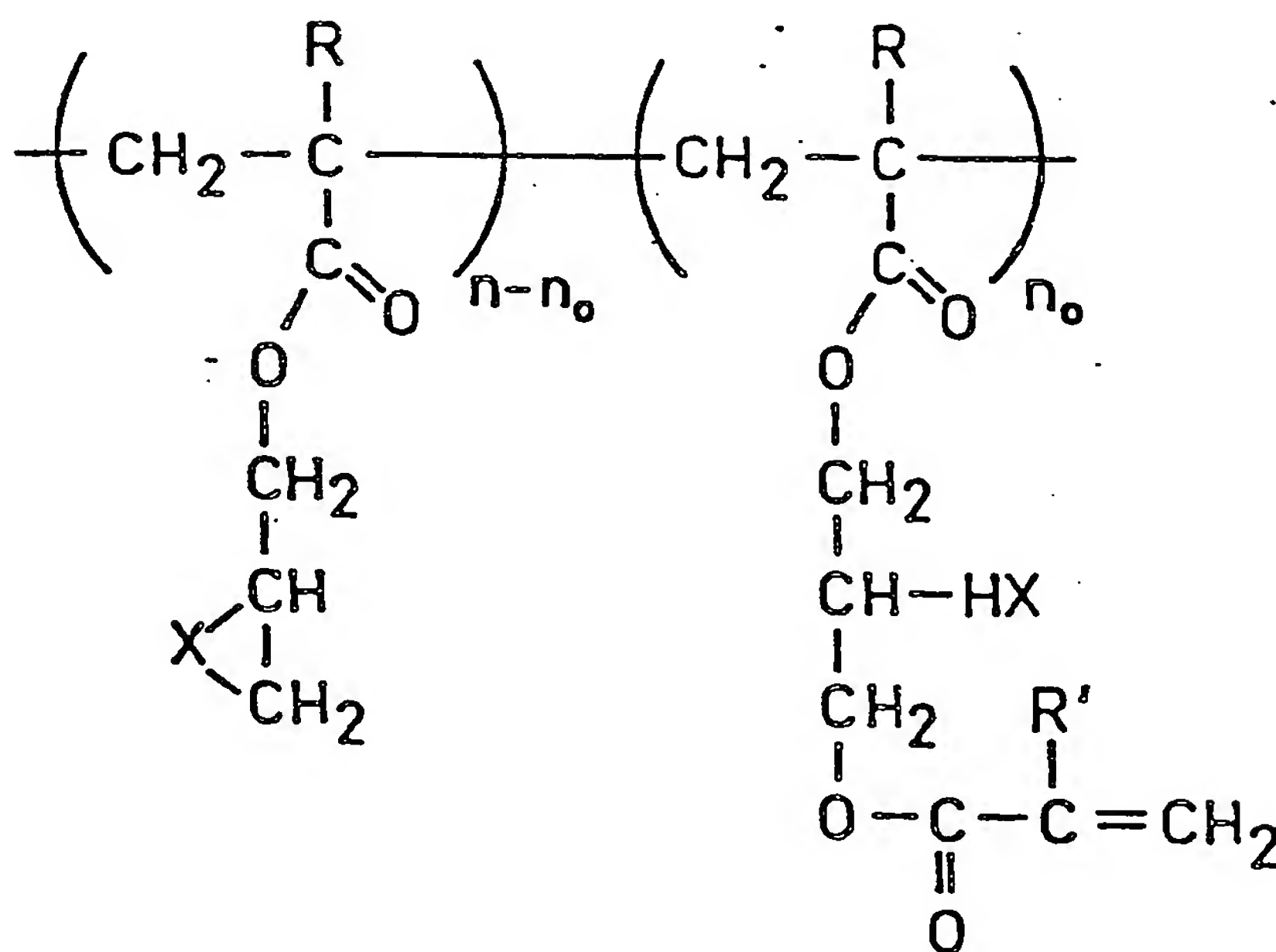


FIG. 4

2/5

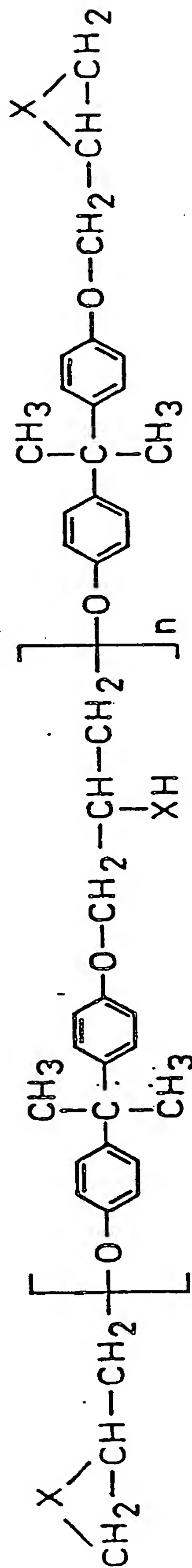


FIG. 5

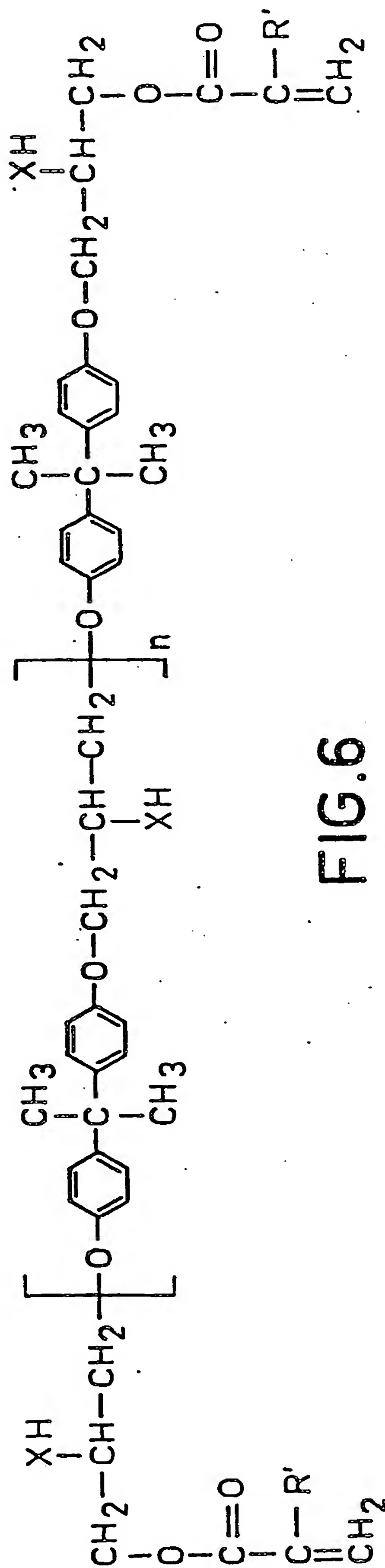


FIG. 6

3/5

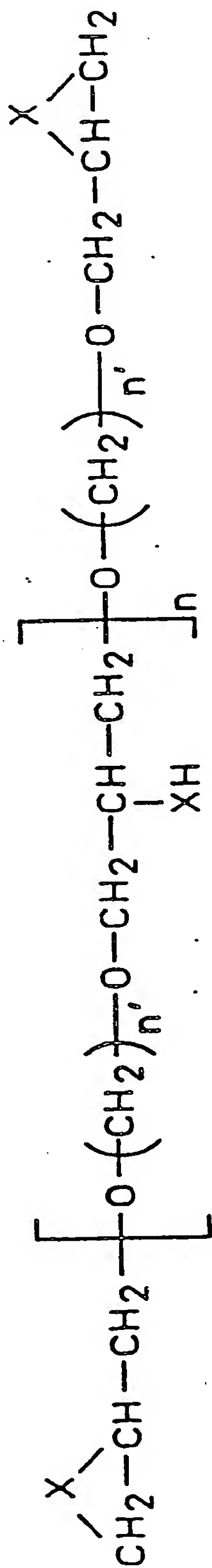


FIG. 7

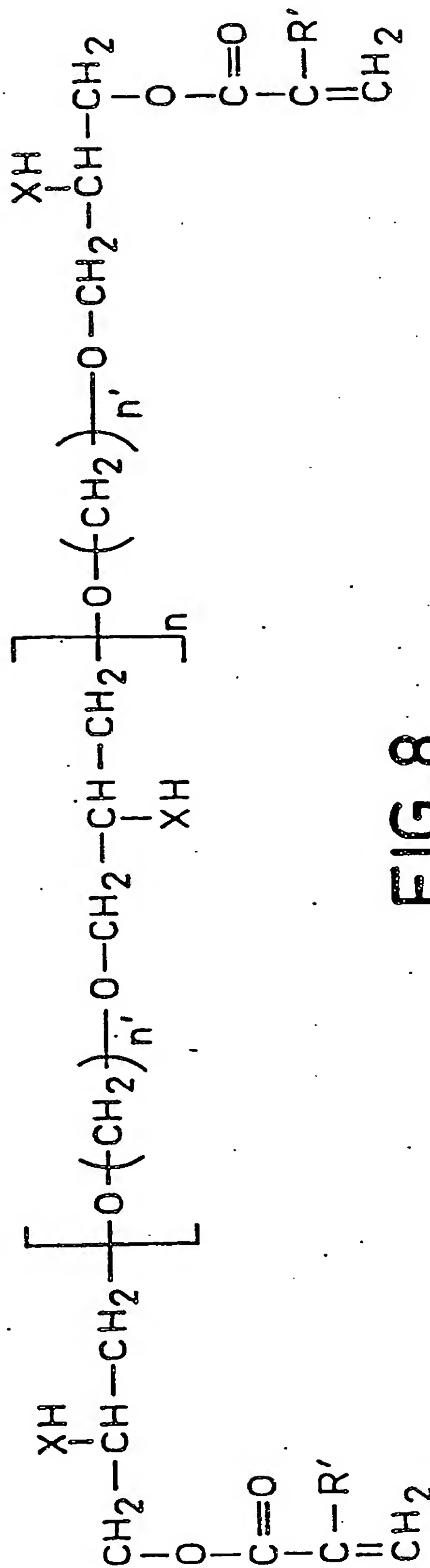


FIG. 8

4/5

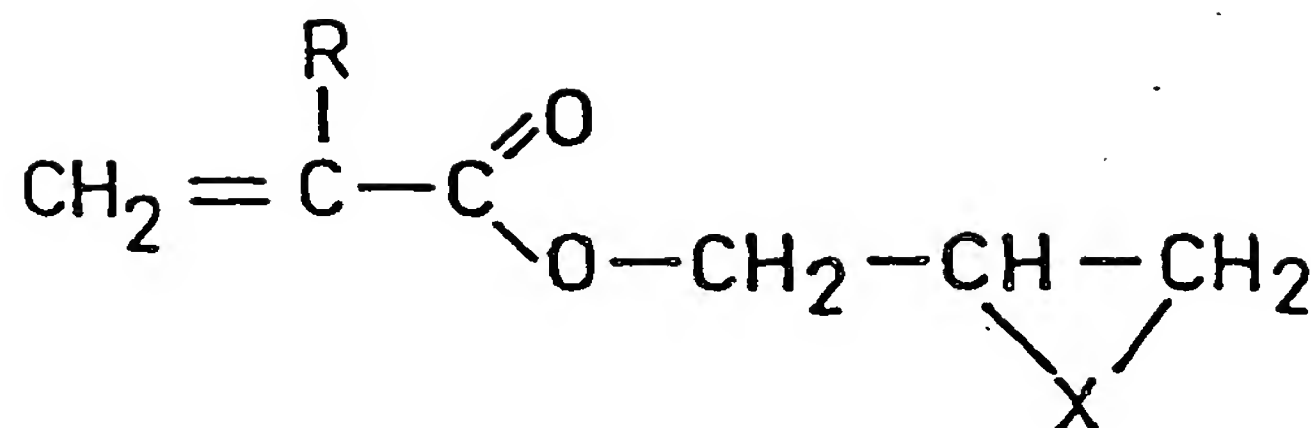


FIG.9

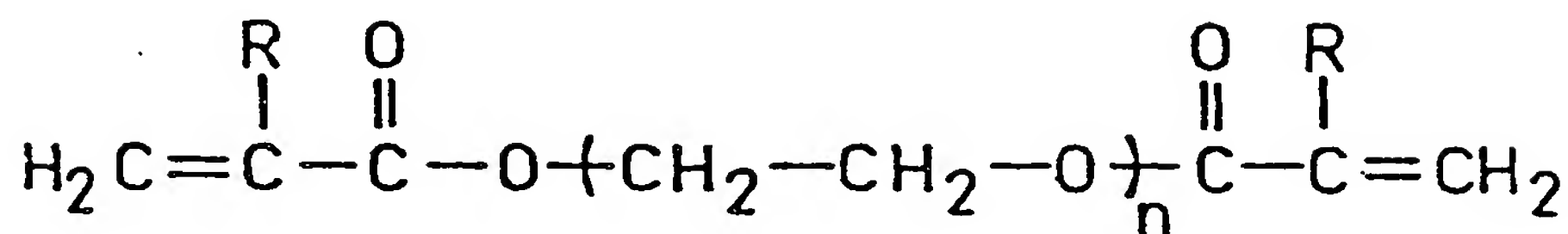


FIG.10

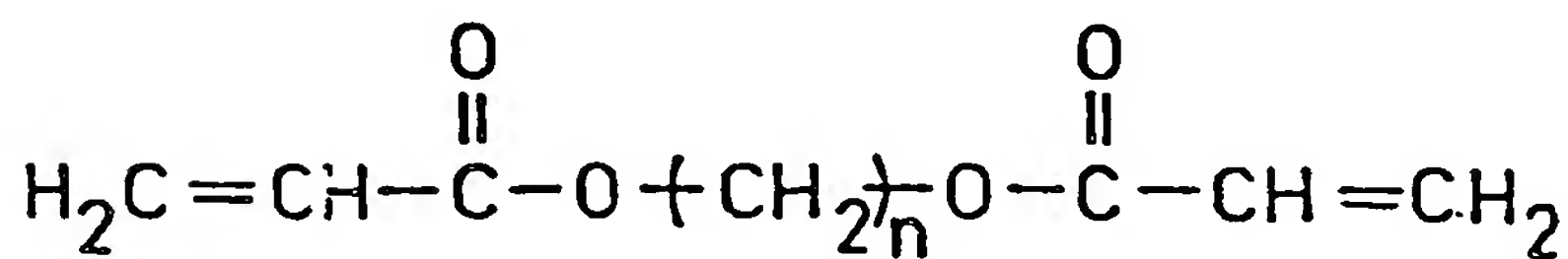


FIG.11

5/5

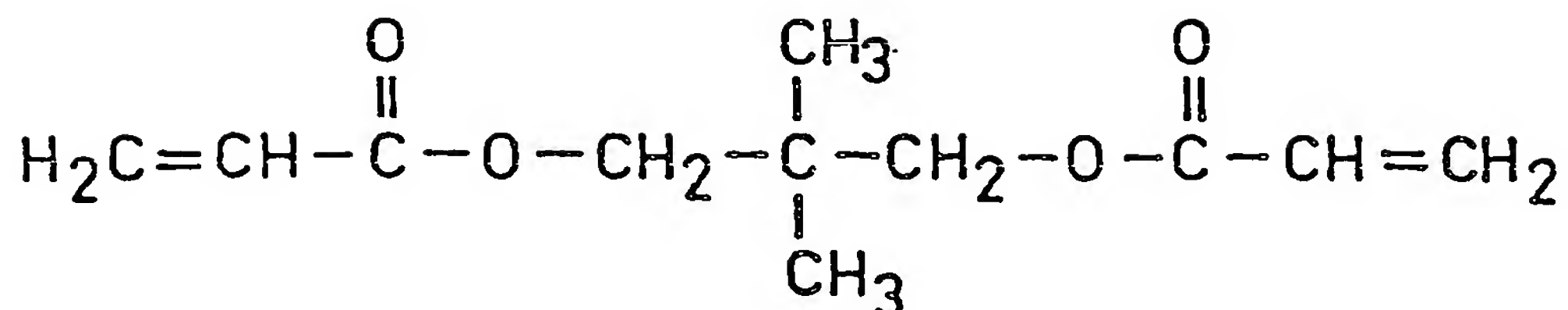


FIG.12

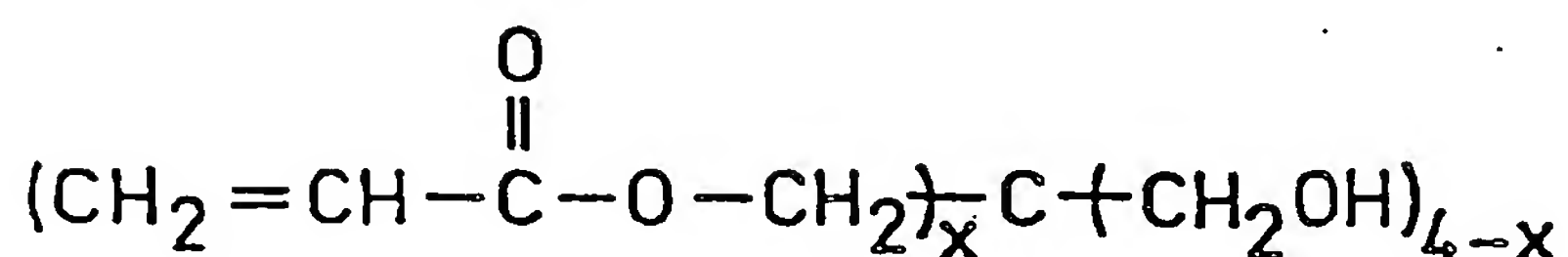


FIG.13

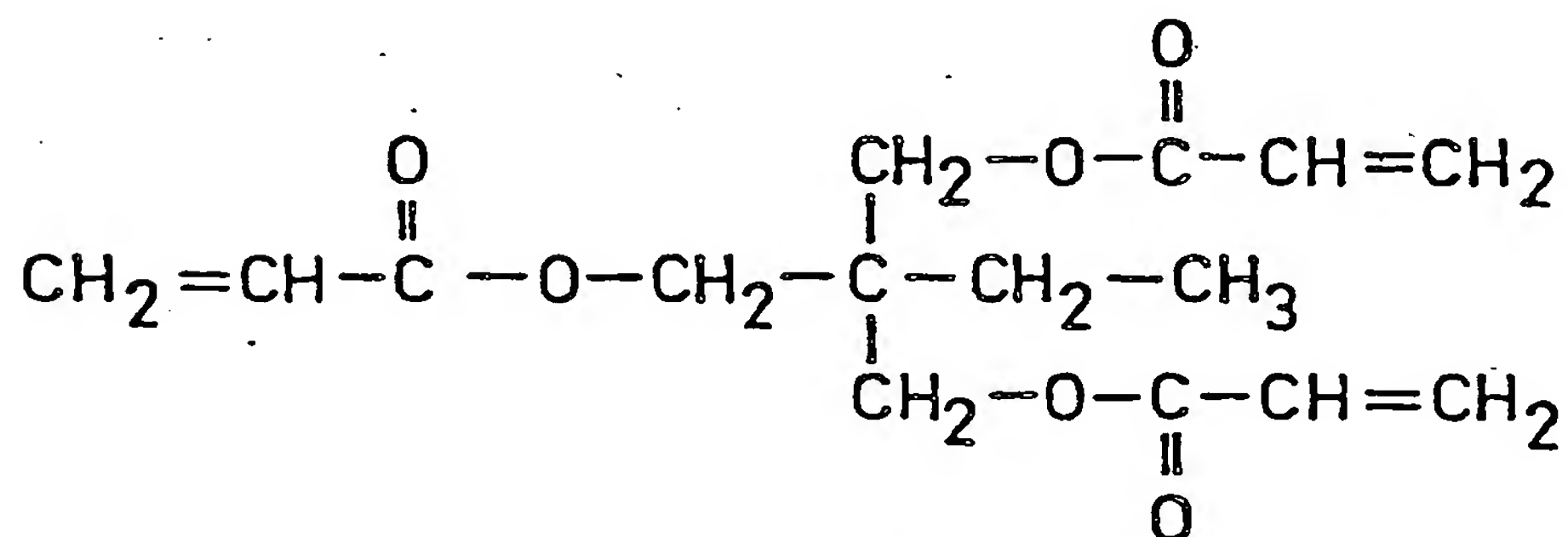
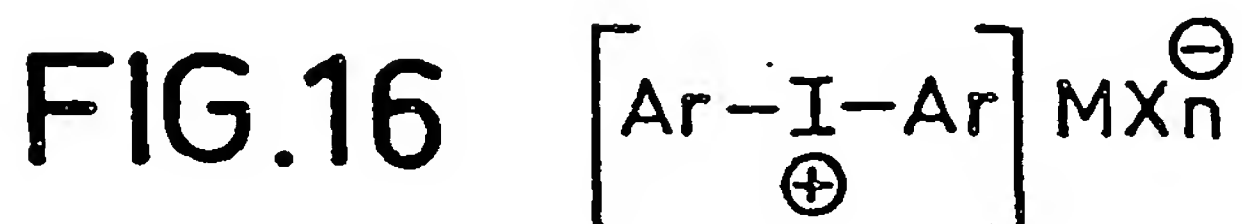


FIG.14

FIG.15

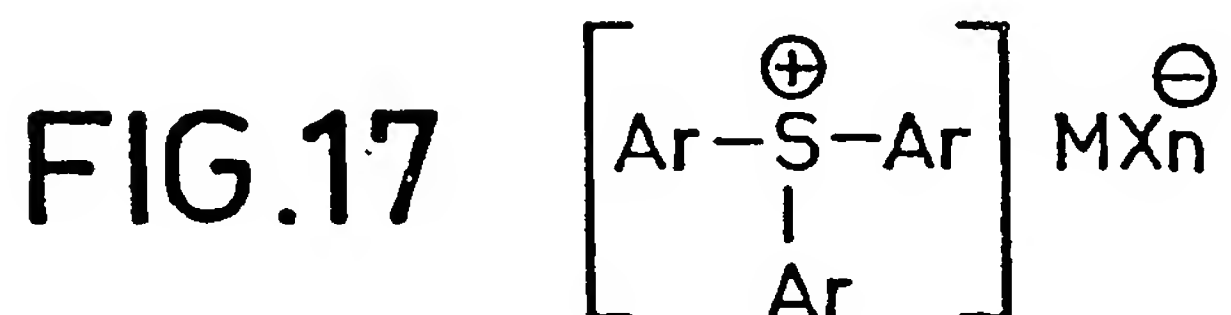


FIG.16



Ar: Radical Aryle
M: Métal ou autre
élément
X: F, Cl

FIG.17



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.